

금속 유기 분자 빔 에피택시로 성장시킨 HfO₂ 박막의 특성과 공정변수가 박막의 성장 및 특성에 미치는 영향

김명석^{*}, 고영돈^{*}, 남태형^{**}, 정민창^{**}, 명재민^{**}, 윤일규^{*}
연세대학교 전기전자공학과^{*}, 연세대학교 금속 시스템 공학과^{**}

Characteristics and Processing Effects of HfO₂ Thin Films grown by Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy

Myoung-Seok Kim^{*}, Young-Don Ko^{*}, TaeHyoung Nam^{**}, MinChang Jeong^{**}, JaeMin Myoung^{**}, Ilgu Yun^{*}
Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University^{*},
Dept. of Material Science and Engineering, Yonsei University^{**}

Abstract

HfO₂ dielectric layers were grown on the p-type Si (100) substrate by metalorganic molecular beam epitaxy (MOMBE). Hafnium t-butoxide [Hf(O-t-C₄H₉)₄] was used as a Hf precursor and Argon gas was used as a carrier gas. The thickness of the layers was measured by scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron measurement (HR-TEM). The properties of the HfO₂ layers were evaluated by X-ray diffraction (XRD), high frequency capacitance-voltage measurement (HF C-V), current-voltage measurement (I-V), and atomic force measurement (AFM). HF C-V measurements have shown that HfO₂ layer grown by MOMBE has a high dielectric constant (k=19-21). The properties of HfO₂ films are affected by various process variables such as substrate temperature, bubbler temperature, Ar, and O₂ gas flows. In this paper, we examined the relationship between the O₂/Ar gas ratio and the electrical properties of HfO₂.

Key Words : HfO₂ Thin Film; Gate Dielectrics; MOMBE

1 서론

공정기술의 발달로 CMOS기반의 소자들의 크기는 계속해서 감소하고 있으며 이러한 경향에 따라 게이트 유전 물질의 두께 또한 수 nm 수준으로 줄어들고 있다. 미국 SLA의 반도체 기술 Roadmap은 2005년에는 게이트 유전 물질의 두께가 1.5nm 수준이 될 것임을 예견하고 있다. 기존의 게이트 유전 물질로 사용되고 있는 SiO₂는 두께 감소에 따라 지수적으로 증가하는 누설 전류에 의해 그 사용에 제약이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 ZrO₂,

Al₂O₃, HfO₂, TiO₂, Ta₂O₅ [1, 2] 등 높은 유전 상수 값을 갖는 물질들이 기존의 SiO₂를 대체할 게이트 유전 물질로서 연구되어져 왔다. 이 중에서 HfO₂는 높은 유전상수 값 (k=25-30), 큰 밴드 갭 에너지 (5-7eV), 높은 항복 전압 (15-20MV/cm), 그리고 실리콘 기판과의 열역학적 안정성 등의 장점으로 인해 새로운 게이트 유전 물질로서 각광을 받고 있다. 박막을 성장시키는 방법 또한 이러한 게이트 유전물질의 특성을 결정짓는 중요한 요소이다. 금속 유기 분자 빔 에피택시(MOMBE)는 상대적으로 저온에서 박막을 성장시킬 수 있으며 박막 성장시 정밀한 두께 조절이 가능하다는 장점으로 인해

게이트 유전 물질의 성장에 있어서 유용한 방법론으로 대두되고 있다. 본 연구에서는 금속 분자 빔 에피택시(MOMBE)를 이용하여 p-Si 기판위에 HfO₂ 박막을 성장시켜 그 전기적인 특성과 공정 변수가 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 고주파(1MHz) C-V, I-V, SEM, HRTEM, 그리고 AFM등이 박막의 특성 조사를 위해 행하여졌다.

2. 실험

p-실리콘 (100) 기판 위에 금속 유기 분자 빔 에피택시 방법을 이용하여 HfO₂ 박막을 성장시켰다. 박막을 성장시키기 전에 실리콘 기판 위에 존재하는 자연 산화 막은 H₂O:HF 용액을 이용하여 제거하였다. 금속 유기 선구물질로 Hf-t-butoxide를 사용하였고 carrier gas로 높은 순도(6N)를 가진 아르곤 가스를 사용하였다. 역시 높은 순도(5N)를 가진 O₂ 가스를 산화제로 선택하였다. 기본 압력과 작동 압력은 각각 10⁻⁹ Torr와 10⁻⁷ Torr로 유지하였다. 실리콘 기판과 HfO₂ 박막사이의 계면 특성을 향상시키기 위해 N₂ 가스 환경에서 800°C에서 30분간 어닐링을 수행하였다. [3]

3. 실험 및 고찰

HfO₂ 박막의 전기적인 특성을 조사하기 위해 Au/HfO₂/p-Si MOS-Capacitor 구조를 만들었다. 고주파 C-V 측정 결과가 그림 1.에 나와 있다.

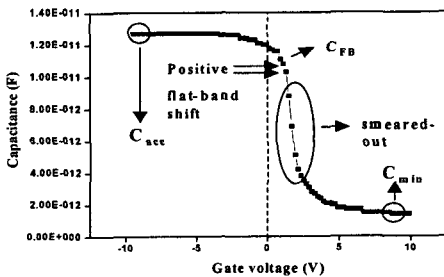


그림 1. HfO₂의 고주파 C-V 특성

이와 같이 측정된 정전용량과 SEM을 통해 측정된 두께를 이용해서 HfO₂의 유전 상수 값을 구할 수 있다. 측정된 전체 정전용량 값은 SiO₂와 ZrO₂ 박막에 의한 각각의 정전용량이 직렬로 연결된 값으로 구해진다[4]. 공핍효과를 무시한다면 위와 같은 방법으로 구해진 HfO₂의 유전상수는 약 19-21사이의 값을 가진다. MOMBE로 성장시킨 HfO₂박막이

다결정질의 특성을 갖고 있기 때문에 실제 알려진 HfO₂의 유전 상수 값보다는 조금 작은 값이 구해졌다. 또한 위의 고주파 C-V곡선은 MOMBE로 성장시킨 HfO₂ 박막 내부에 oxide charge(flatband voltage shift)와 interface trap(smeared out특성)이 존재함을 보여준다. HfO₂와 실리콘 기판사이의 SiO₂의 두께는 약 10-20Å이었으며 HRTEM 이미지를 통해서 확인 할 수 있었다.

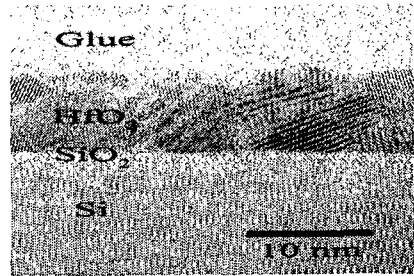


그림 2. HRTEM image

그림 3은 박막을 성장시키는 공정 요소 중 O₂/Ar 비율에 따른 C-V 곡선의 변화를 보여준다.

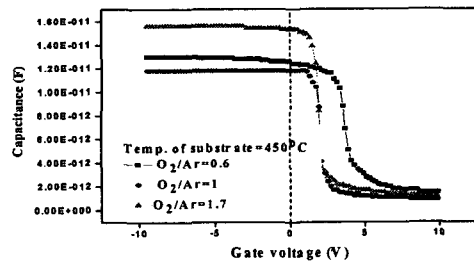


그림 3. O₂/Ar 비율에 따른 C-V 특성의 변화

그림 3.을 통해 O₂/Ar의 비율이 높아질수록 HfO₂내에 존재하는 fixed oxide charge와 interface state의 밀도가 줄어들음을 확인 할 수 있다[4]. 또한 O₂/Ar의 비율이 1이었을 때 박막의 성장률이 가장 높은 값을 가짐을 알 수 있다. O₂/Ar비율에 따른 I-V특성이 그림 4와 5에 나타나있다. Positive bias 조건에서는 O₂/Ar비율이 증가 할수록 누설 전류의 양이 감소함을 확인 할 수 있다. 또한 log scale에서 I-V 곡선이 선형적인 특성을 보임을 통해 charge conduction이 HfO₂와 Si 사이의 interfacial 층에 의해 제한되는 Schottky emission mechanism임을 확인 할 수도 있었다[5]. 즉 O₂/Ar의 비율이 증가 할수록 박막 내부의 계면 특성이 변화하게 되고 이에 따라 HfO₂ 박막의 누설 전류의 양이 변화됨을 알 수 있다. Negative bias에서는 O₂/Ar의 변

화에 따른 전류의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이는 negative bias 에서는 HfO₂와 전극으로 쓰인 금속사이의 defect들에 의해 전류의 흐름이 제한되기 때문이다[5].

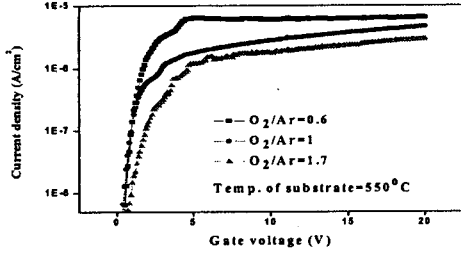


그림 4. HfO₂의 I-V특성 (positive bias)

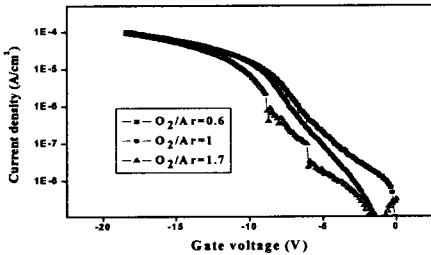


그림 5. HfO₂의 I-V특성 (negative bias)

순방향과 역방향의 sweep을 통한 C-V특성은 그림 6을 통해 확인 할 수 있다. 우선 O₂/Ar비율이 증가할수록 C-V hysteresis가 감소함을 확인 할 수 있다. Hysteresis의 존재는 HfO₂ 박막 내부에 interface trap이 있음을 알려준다. 즉 O₂/Ar의 비율이 증가 할수록 박막 내부에 존재하는 interface trap의 양이 줄어들음을 알 수 있다. 또한 hysteresis의 방향이 시계방향임을 통해 박막 내부로 positive carrier(positive trapped charge)가 주입됨을 알 수 있다[6].

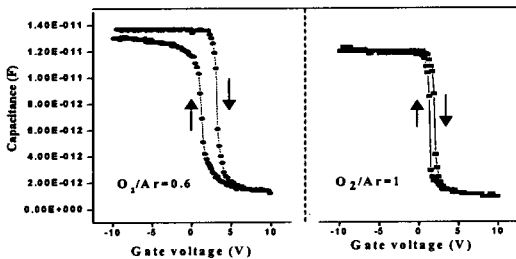


그림 6. 양방향 sweep C-V 특성
O₂/Ar비율의 변화는 HfO₂의 표면 특성에도 영향을 끼친다. 그림 7은 O₂/Ar의 변화에 따른 박막의 표

면을 측정 한 결과이다.

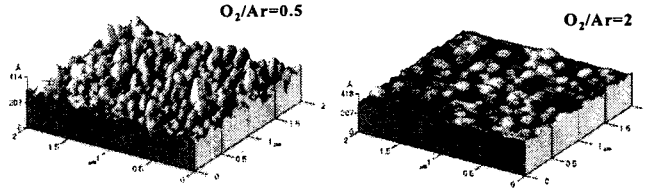


그림 7. O₂/Ar 변화에 따른 HfO₂ 박막의 표면 특성

O₂/Ar의 비율이 높은 박막(rms=12.1Å)은 O₂/Ar의 비율이 낮은 박막(rms=38.5Å)에 비해서 표면 특성이 좋음을 확인 할 수 있었다. O₂/Ar의 변화는 박막의 성장 과정에 있어서의 dominant ion species를 변화시키게 되며 이에 따라 박막의 유전 상수, 표면 특성, 그리고 박막 내부의 charge등의 값이 변하게 된다[7].

그림 8에서는 O₂/Ar의 비율 변화에 따른 HfO₂ 박막의 조성을 보여준다. O₂/Ar의 비율이 1.1-1.2 사이인 경우에 Hf:O의 조성비가 1:2가 됨을 알 수 있다.

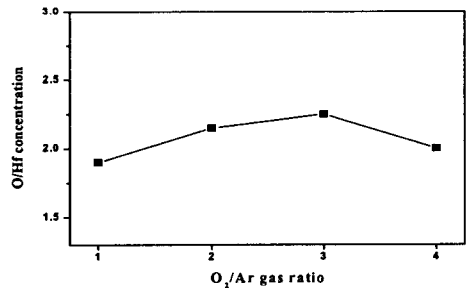


그림 8. O₂/Ar에 따른 HfO₂의 조성비

4. 결론

본 논문에서는 p-Si 기판 위에 금속 유기 분자 범에피택시로 성장시킨 HfO₂ 박막의 특성과 공정 변수가 박막의 성장률에 미치는 영향에 대해서 조사 하였다. C-V 측정을 통해서 얻은 유전 상수 값은 박막의 다결정성에 의해 알려진 값보다 낮게 나왔다. HfO₂와 Si 기판사이에는 1-2nm의 SiO₂가 존재함을 HRTEM을 통해서 확인하였다. MOMBE로 성장시킨 HfO₂의 전기적 특성은 주요 공정 변수인 O₂/Ar에 의해 변화 될 수 있음을 확인할 수 있었

다. 높은 O₂/Ar의 값은 oxide charge와 interface trap의 값을 줄여주었다. 또한 O₂/Ar의 값이 커질수록 HfO₂의 누설 전류의 양도 줄어들음을 확인 할 수 있었으며 그 값에 따라 박막의 조성이 변함도 알 수 있었다. O₂/Ar값은 박막의 표면 특성에도 영향을 미침을 AFM 측정을 통해서 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 기술 재단의 목적 기초 연구 프로그램 (NO. R01-2001-000-00271-0)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. P. Chang, Y. S. Lin, Dielectric property and conductance mechanism of ultrathin zirconium oxide films, Appl. Phys. Lett Vol. 79, No. 22, p. 3666, 2001.
- [2] J. S. Suehle, E. M. Vogel, M. D. Edelstein, C. A. Richter, N. V. nguyen, I. Levin, D. L. Kaiser, B. Wu, J. B. Bernstein Challenges of High-k Gate Dielectrics for Future MOS Devices 6th International Symposium on Plasma Process-induced Damage, American Vacuum Society, p. 90, 2001.
- [3] Alvin Chi-hai Ng, Jun Xu, J. B. Xu, W. Y. Cheung, Annealing Effects On Ultrathin MOS Capacitors Electron Device Meeting, IEEE Hong-Kong, p. 101, 2001.
- [4] E. H. Nicollian, J. R. Brews, "Metal Oxide Semiconductor(MOS) physics and technology", Wiley Interscience, 1981.
- [5] B. O. Cho, J. Wang, Lin Sha, P. Chang, Tuning the electrical properties of zirconium oxide thin films, Appl. Phys. Lett, Vol. 80, No. 6, p. 1052, 2002.
- [6] V. Lingwal, N. S. Panwar, Capacitance-voltage characteristics of NaNbO₃ thin films, J. Appl. Phys. Vol. 94, No. 7, p. 4571, 2003.
- [7] B. O. Cho, J. Wang, J. P. Chang, Metal-organic precursor decomposition and oxidation mechanisms in plasma enhanced ZrO₂ deposition, J. Appl. Phys. Vol. 92, No. 8, p. 4238, 2002.